

EP 00 / 90 76

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 31 OCT 2000

WIPO

PCT

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 44 993.7

Anmeldetag: 20. September 1999

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Metallorganische Katalysatoren für die Polymeri-
sation ungesättigter Verbindungen

IPC: C 07 F, C 07 D, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. August 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Agurks

BASF Aktiengesellschaft

20. September 1999
NAE19990367 IB/KO/fy

5

**Metallorganische Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter
Verbindungen**

- 10 Die Erfindung betrifft 1,2-Diimin-Verbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung, Katalysatoren mit 1,2-Diimin-Liganden, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Einsatz in der Polymerisation ungesättigter Verbindungen.

- Es besteht großes Interesse an der Entwicklung neuartiger Familien von
15 Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen, um eine bessere Kontrolle über die Eigenschaften von Polyolefinen oder weitere neuartige Produkte zu erhalten.

- Insbesondere der Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren mit späten
20 Übergangsmetallen (insbesondere Übergangsmetallen der Gruppen 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente) ist, aufgrund deren Eigenschaft, Heteroatom-Funktionalitäten zu tolerieren, interessant. Nachteilig ist jedoch, daß die Übergangsmetallkatalysatoren mit späten Übergangsmetallen im Gegensatz zu
den Übergangsmetallkatalysatoren mit frühen Übergangsmetallen (insbesondere
25 Übergangsmetallen der III. bis V. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente), aufgrund von konkurrierender β -Hydrideliminierung, häufig zu Dimerisierung bzw. Oligomerisierung von ungesättigten Verbindungen neigen.

Aus dem Stand der Technik sind Übergangsmetallkatalysatoren später Übergangsmetalle bekannt, die zur Polymerisation von ungesättigten Verbindungen geeignet sind.

- 5 In V. C. Gibson et al., Chem. Commun. 1998, 849-850 und M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049-4050, sind neue Olefin-Polymerisationskatalysatoren auf Basis von Fe(II) und Co(II) offenbart. Diese Katalysatoren tragen 2,6-Bis(imino)pyridyl-Liganden, die an den Iminostickstoffatomen arylsubstituiert sind, und zeigen hohe Aktivitäten in der Polymerisation von Ethylen. Das
10 erhaltene Polyethylen ist im wesentlichen linear und das Molekulargewicht ist stark abhängig von den Substituenten am Arylrest.

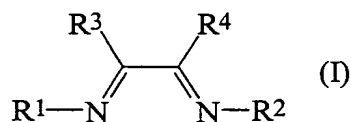
- H. tom Dieck, Z. Naturforsch. 1981, 36b, 823-832, beschreibt
15 Bis(diazadien)nickel (0)-Komplexe mit aromatischen Substituenten am Stickstoffatom, sowie deren Konformationen in Abhängigkeit von den Substituenten am aromatischen Rest.

- In M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6415-6415 werden Katalysatoren auf Basis von Pd(II) und Ni(II) für die Polymerisation von Ethylen und α -Olefinen beschrieben. Diese Katalysatoren tragen 1,2-Diimin-Liganden. Bei der
20 Polymerisation von Ethylen und α -Olefinen werden damit Polymere mit hohem Molekulargewicht erhalten. In Abhängigkeit vom Ligandsystem, Metall, der Temperatur und dem Druck kann die Verzweigung von mit diesen Katalysatoren hergestelltem Polyethylen von stark bis wenig verzweigt eingestellt werden.
25 Gemäß M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267-268, ist mit diesen Katalysatoren mit Pd(II) als Metall auch die Copolymerisation von Ethylen und Propylen mit funktionalisierten Vinylmonomeren möglich.

WO 96/23010 betrifft Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen wie Ethylen, acrylischen Olefinen und anderen. Als Katalysatoren werden Übergangsmetallverbindungen mit Metallen aus der Gruppe Ti, Zr, Sc, V, Cr, Seltenerdmetallen, Se, Co, Ni und Pd eingesetzt. Als Ligandsysteme werden
5 Diimin-Ligandsysteme, insbesondere 1,2-Diimin-Ligandsysteme, offenbart.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Katalysator mit einem Übergangsmetall der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente (spätes Übergangsmetall) als Zentralmetall für die Polymerisation ungesättigter
10 Verbindungen bereitzustellen. Diese Aufgabe untergliedert sich in die Bereitstellung eines Ligandsystems für diesen Katalysator, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Ligandsystems und die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung des entsprechenden Katalysators.

15 Diese Aufgabe wird gelöst durch 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I),



in der die Symbole die folgende Bedeutung haben:

R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,

20 R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der
25 gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

und

R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste

oder

5 R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann.

10

Die erfindungsgemäßen 1,2-Diimine zeichnen sich dadurch aus, daß sie mindestens eine Stickstoff-Stickstoff-Bindung zwischen mindestens einem der beiden Imin-Stickstoffatome und mindestens dem Rest R^1 aufweisen.

15

Diese Verbindungen sind insbesondere als Ligandsysteme zur Herstellung von neuartigen, effizienten Katalysatorsystemen zur Polymerisation oder Copolymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet. Diese neuen Liganden sind leicht herstellbar und ermöglichen eine große Variationsbreite der Reste. Damit ist dieses System sehr variabel und erlaubt das Maßschneidern von Ligand- und

20 Komplexsystemen für verschiedene Einsatzzwecke.

Vorstehend und im Folgenden sind unter Alkylresten im allgemeinen lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylreste zu verstehen, bevorzugt C_1 - bis C_{10} -Alkylreste, besonders bevorzugt C_1 -bis C_8 -Alkylreste. Diese Alkylreste können

25 heteroatomsubstituiert sein. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Trifluormethyl- und Trimethylsilylreste.

Unter Arylresten sind im allgemeinen unsubstituierte und substituierte C₆- bis C₂₀-Arylreste zu verstehen, bevorzugt C₆- bis C₁₄-Arylreste, die einfach oder mehrfach substituiert sein können, ganz besonders bevorzugt sind mit C₁- bis C₆-Alkylresten substituierte C₆- bis C₁₀-Arylreste wie 4-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2-tert.-Butylphenyl, 2,6-Di(tert.-butyl)phenyl oder 2-i-Propyl-6-methylphenyl. Die Arylreste können auch mit Heteroatomen, z.B. mit F substituiert sein.

Unter Cycloalkylresten sind im allgemeinen C₅- bis C₈-Cycloalkylreste zu verstehen (die Zahl der Kohlenstoffatome bezieht sich dabei auf die Kohlenstoffatome im Cycloalkylring), die unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Alkyl- oder Arylresten substituiert sein können. Bevorzugt sind C₅- bis C₆-Cycloalkylreste.

Gemäß der vorliegenden Erfindung können R⁵ und R⁶ gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können. Geeignete Heteroatomgruppen sind darin bevorzugt -N- bzw. -NH-Gruppen. Besonders bevorzugt sind keine bis 3 -CH- oder -CH₂-Gruppen durch -N- oder -NH-Gruppen ersetzt.

Der 5-, 6- oder 7-gliedrige Ring kann gesättigt oder ungesättigt sein. Dabei kann ~~der Ring ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Bevorzugt sind ungesättigte 5-~~ gliedrige Ringe. Unter ungesättigten Ringen sollen auch, im Falle der 5-gliedrigen Ringe, aromatische Ringe wie unsubstituierte oder substituierte Pyrrolreste, die besonders bevorzugt sind, verstanden werden.

Der 5-, 6- oder 7-gliedrige Ring kann unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein.

5

Unter carbacyclischen Ringen sind solche Ringe zu verstehen, die ein reines Kohlenstoffgerüst aufweisen. In den heterocarbacyclischen Ringen sind ein- oder mehrere $-CH_2-$ oder $-CH-$ Gruppen durch Heteroatome, bevorzugt $-NH-$ oder $-N-$ Gruppen, ersetzt. Besonders bevorzugt sind heterocarbacyclische Ringe mit einem Stickstoffatom im Ringsystem.

10

Als Substituenten in diesen carbacyclischen und heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen kommen die vorstehend genannten Alkyl-, Aryl oder Cycloalkylreste in Frage. Die Ringe können ein- oder mehrfach substituiert sein. Dabei ist eine 1- bis 3-fache Substitution bevorzugt. Das Ringsystem kann des weiteren ortho- oder ortho- und peri-anelliert sein. Bevorzugt ist das System ortho-anelliert, wobei besonders bevorzugt 1 bis 2 Phenylreste an den zentralen 5- oder 6-Ring anelliert sind wie Indol, Carbazol oder Derivate davon.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Ring 5-gliedrig. Ganz besonders bevorzugt ist ein nicht anellierter 5-Ring, insbesondere ein Pyrrolrest oder ein von Pyrrol abgeleiteter Rest, worin keine, eine oder mehrere, bevorzugt 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 oder 2, $-CH-$ Gruppen im Pyrrolring durch Stickstoff ausgetauscht sein können. Beispiele dafür sind das Pyrrol- und das Triazol-System. Besonders bevorzugt sind Pyrrolreste oder von Pyrrol abgeleitete Reste, die in der 2- und 5-Position mit C_1- bis C_6 -Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen substituiert sein können, und/oder Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit C_1- bis C_6 -Alkylgruppen, die heteroatom-substituiert sein können, substituiert sind. Bevorzugte Substituenten in der 2- und

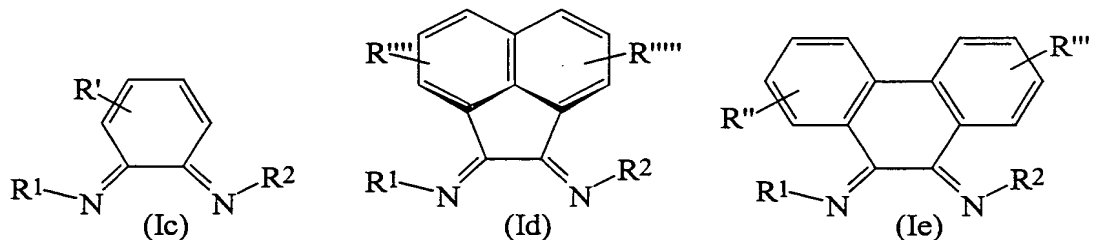
20

25

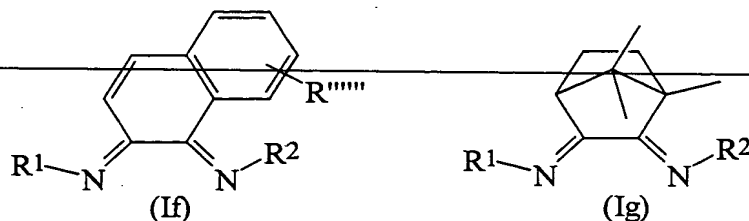
5-Position des Pyrrolrings sind Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Phenyl-, substituierte Arylreste, wie sie vorstehend definiert sind.

Gemäß der vorliegenden Erfindung können R^3 und R^4 in der allgemeinen Formel
 5 (I) unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sein, wobei bevorzugte Reste vorstehend definiert sind, oder gemeinsam einen cyclischen Rest bilden, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring, bevorzugt ein
 10 5- bis 6-gliedriger Ring, gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann.

Bevorzugt sind R^3 und $R^4 = H$ (Ia), Methyl (Ib), oder bilden gemeinsam mit den
 15 Imin-Kohlenstoffatomen einen Ring, so daß Strukturen der Formeln (Ic) bis (Ig) gebildet werden:



20

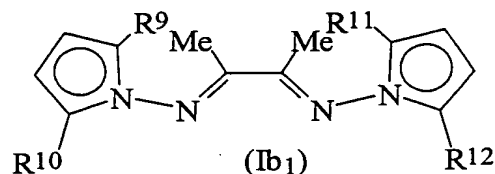
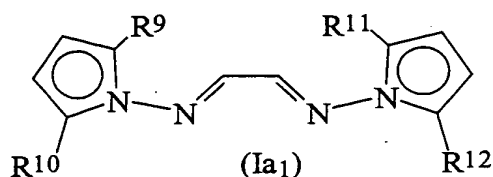


25 in denen R' , R'' , R''' , R'''' , R'''''' , R'''''''' = H, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl, wie vorstehend definiert, sind,

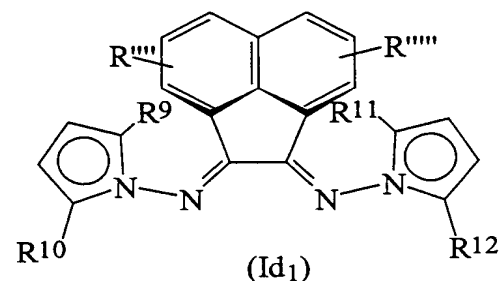
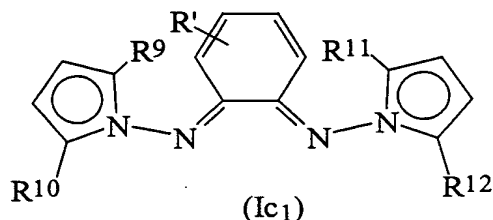
oder sind Trifluormethyl (Ih), Phenyl (Ii) oder Furfuryl (Ij).

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in den Formeln (Ia₁), (Ib₁), (Ic₁) und (Id₁) angegebenen Bedeutungen haben;

5



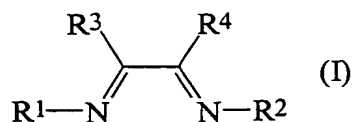
10



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{20} -Alkylreste, die linear oder verzweigt sein können, bevorzugt C_1 - bis C_{10} -Alkylreste, besonders
 15 bevorzugt C_1 -bis C_8 -Alkylreste sind. Diese Alkylreste können heteroatomsubstituiert sein. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Trifluormethyl- und Trimethylsilylreste.

Die Reste R' , R''' , R'''' sind H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste, wie
 20 bereits vorstehend definiert.

Die erfindungsgemäßen 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I)



25 worin

R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,

R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

bedeuten und worin die anderen Symbole die vorstehenden Bedeutungen haben,
 5 werden im allgemeinen durch Kondensation der entsprechenden Aminoverbindungen mit 1,2-Diketoverbindungen hergestellt. Sie sind synthetisch sehr gut zugänglich und es ist möglich, eine große Zahl verschiedener Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in guten Ausbeuten zu synthetisieren.

10 Dabei ist das bevorzugte Herstellverfahren abhängig von dem gewünschten 1,2-Diimin. Im Folgenden sind bevorzugte Ausführungsformen zur Herstellung von symmetrischen 1,2-Diiminen, worin $R^1 = R^2 = NR^5R^6$ ist, und unsymmetrischen Diiminen, worin $R^1 \neq R^2$ ist und R^2 ein Rest der allgemeinen Formel NR^5R^6 , der sich von dem in R^1 unterscheidet, oder ein Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylrest ist,
 15 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden symmetrische 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I), worin $R^1 = R^2$ ist, durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

R^5 und R^6 die vorstehenden Bedeutungen haben,

mit 1,2-Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III) hergestellt,



worin

R^3, R^4 die vorstehenden Bedeutungen haben.

Das Verfahren ist einstufig und wird unter sauren Reaktionsbedingungen durchgeführt, bevorzugt unter Zugabe einer Säure, besonders bevorzugt Ameisensäure, in alkoholischer Lösung, bevorzugt in Methanol. Alternativ kann das Verfahren unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse durchgeführt werden, wobei
 5 bevorzugt Trimethylaluminium eingesetzt wird, in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt in Toluol. Das Verhältnis der Verbindung der allgemeinen Formel (II) zu der Verbindung der allgemeinen Formel (III) beträgt 2 : 0,7 bis 1,3, bevorzugt 2 : 0,9 bis 1,1, besonders bevorzugt 2 : 1. Dabei ist die Umsetzung unter sauren Bedingungen in Methanol/Ameisensäure im allgemeinen
 10 bevorzugt. Das Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure beträgt im allgemeinen 1 : 1 bis 1 : 5, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 3.

Im allgemeinen wird die Kondensation bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt, bevorzugt von 15 bis 80°C, besonders bevorzugt von 20 bis 40°C.
 15 Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 20 Min. bis 48 h, bevorzugt 1 h bis 16 h, besonders bevorzugt 2 h bis 14 h. Die genauen Reaktionsbedingungen sind von den jeweils eingesetzten Verbindungen abhängig. Bei besonders voluminösen Resten in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III), die nur langsam zu den gewünschten 1,2-Diiminen kondensieren, ist gegebenenfalls eine
 20 Umsetzung unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse in aprotischen Lösungsmitteln bevorzugt.

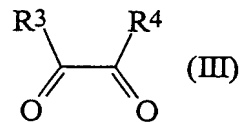
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die unsymmetrischen 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I), worin $R^1 \neq R^2$ ist, in einem zweistufigen
 25 Verfahren hergestellt, in dem:

a) in einer ersten Stufe Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



30 worin

R^5 und R^6 die vorstehenden Bedeutungen haben,
mit 1,2-Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III)



5

worin

R^3, R^4 die vorstehenden Bedeutungen haben,

10

in einem Verhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) von 1 : 0,8 bis 1,2, bevorzugt von 1 : 0,9 : 1,1, besonders bevorzugt von 1 : 1, unter sauren Bedingungen, bevorzugt unter Zusatz von Säuren, besonders bevorzugt Ameisensäure, in alkoholischer Lösung, bevorzugt in Methanol, zu dem entsprechenden Monoimin umgesetzt werden, das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt wird,

15 und

b) das Monoimin in einer zweiten Stufe mit Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die sich von den in Stufe a) eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) unterscheiden, oder

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)

20



worin R^7 und R^8 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, oder

mit Aminen der allgemeinen Formel (V)



25

worin

R^{13} ein Alkyl-, ein Aryl- oder ein Cycloalkylrest, wie vorstehend definiert, ist,

in aprotischer Lösung, bevorzugt in Toluol, unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse, bevorzugt mit Aluminiumtrimethyl als Katalysator, in einem Verhältnis des Monoimins zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) oder der allgemeinen Formel (IV) oder (V) von 1 : 0,8 bis 1,2, bevorzugt von 1 : 0,9 bis 1,1, besonders bevorzugt von 1 : 1 umgesetzt wird.

Im allgemeinen wird die Kondensation in Stufe a) bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt, bevorzugt von 15 bis 80°C, besonders bevorzugt von 20 bis 40°C. Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 20 Min. bis 48 h, bevorzugt 1 h bis 16 h, besonders bevorzugt 2 h bis 14 h. Die genauen Reaktionsbedingungen sind von den jeweils eingesetzten Verbindungen abhängig. Die Stufe b) wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt, bevorzugt von 20 bis 80°C, besonders bevorzugt von 30 bis 60°C. Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 20 Min. bis 48 h, bevorzugt 1 h bis 16 h, besonders bevorzugt 2 h bis 7 h. Die genauen Reaktionsbedingungen sind wiederum von den jeweils eingesetzten Verbindungen abhängig.

Besonders bevorzugt werden als Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

20



worin

R^5 und R^6 die vorstehenden Bedeutungen haben,

Verbindungen eingesetzt, in denen die Gruppe NR^5R^6 ein Pyrrolrest oder ein von Pyrrol abgeleiteter Rest ist, der ganz besonders bevorzugt in der 2- und 5-Position mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen substituiert sein können, und/oder Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, die heteroatoms substituiert sein können, substituiert ist. Bevorzugte Substituenten in der 2- und 5-Position des Pyrrolrings sind

Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Phenyl-, substituierte Arylreste, wie sie vorstehend definiert sind.

Solche N-Amino-Pyrrole können beispielsweise durch das folgende zweistufige
5 Verfahren erhalten werden:

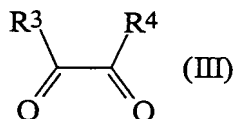
- 10 i) Umsetzung eines geeigneten 1,2-Diketons mit einer äquivalenten Menge Acetylhydrazin oder Benzoyloxycarbonylhydrazin in Anwesenheit einer katalytischen Menge Säure, bevorzugt p-Toluolsulfonsäure, in einem inerten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Toluol, zu dem entsprechenden Acetyl- oder Benzoyloxycarbonyl-geschützten N-Amino-Pyrrol;
- 15 ii) Hydrolyse des geschützten N-Amino-Pyrrols mit einem Überschuß Base, bevorzugt mit Kaliumhydroxid, in einem hochsiedenden inerten organischen Lösungsmittel, bevorzugt in Ethylenglycol, zu dem entsprechenden freien N-Amino-Pyrrol.

Die anschließende Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

Figur 1 zeigt exemplarisch die Synthese von 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrolen.

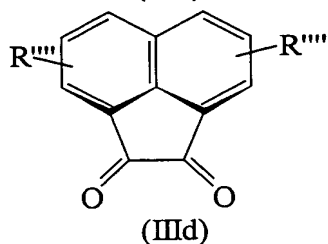
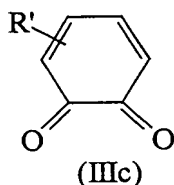
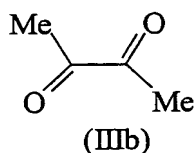
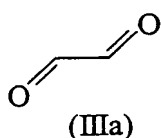
20

Als 1,2 Diketoverbindungen werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren
Verbindungen der allgemeinen Formel (III) eingesetzt:



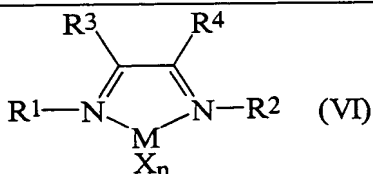
- 25 in der R^3 und R^4 die vorstehende Bedeutung haben. Bevorzugt eingesetzte 1,2-Diketoverbindungen sind Glyoxal (IIIa), Butan-2,3-dion (IIIb), allgemein aromatische ortho-Chinone (IIIc), Acenaphthenchinon und Derivate davon (IIId),

Phenanthrenchinon und Derivate davon (IIIe), 1,2(β)-Naphthochinon und Derivate davon (IIIf), Campherchinon (+/-, 1R, 1S) (IIIg) sowie 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-butandion (IIIh), Benzil (IIIi) und Furil (IIIj). Besonders bevorzugt werden Carbonylverbindungen der allgemeinen Formeln (IIIa), (IIIb), (IIIc) oder



in denen R', R''', R'''' = H, Alkyl oder Aryl, wie vorstehend definiert, bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind als Liganden für Katalysatoren, die zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen eingesetzt werden können, geeignet. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Verbindungen als Liganden für Katalysatoren mit einem Metall der späten Übergangsmetalle, d.h. mit einem Metall der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente geeignet. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der allgemeinen Formel (VI),



worin die Symbole die folgende Bedeutung haben

R¹ Reste der allgemeinen Formel NR⁵R⁶,

R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

10 und

R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste, oder

R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann;

20

M Übergangsmetall der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente,

und

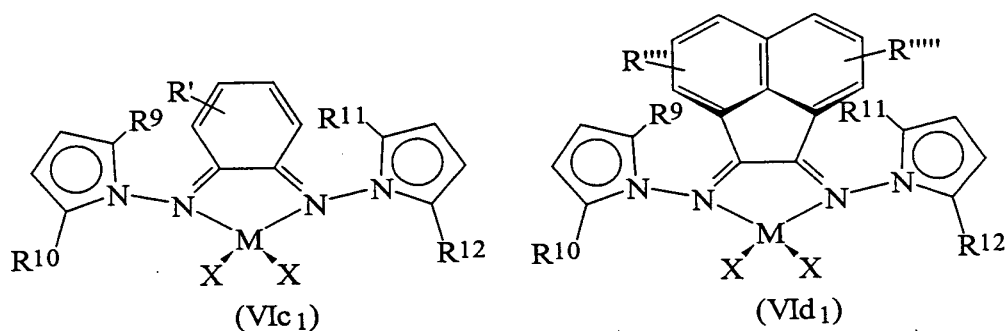
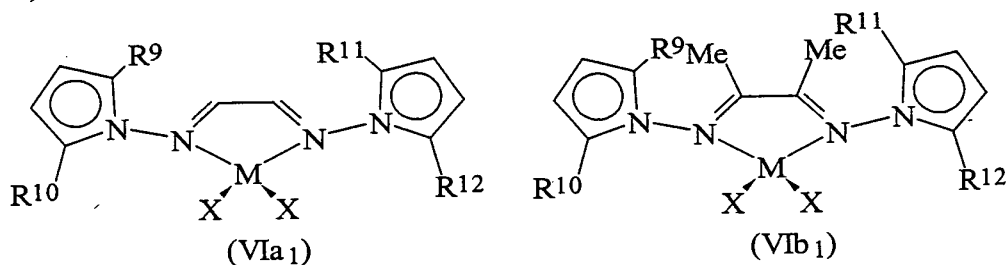
X ein Halogenid oder ein C₁- bis C₆-Alkylrest;

25 n Wertigkeit des Metalls M, bevorzugt 2 oder 3.

Das Übergangsmetal M der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente ist bevorzugt Pd, Co, Ni oder Fe. Besonders bevorzugt sind Pd und Ni. Die Liganden X können unabhängig voneinander Halogenid oder Alkylreste sein. Bevorzugt handelt es sich um Chlorid-, Bromid- oder Methylreste. Besonders
5 bevorzugt ist als Gruppe MX_2 : $PdCl_2$, $Pd(Cl)CH_3$, $NiCl_2$ oder $NiBr_2$.

Bevorzugte Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 haben die vorstehend genannten Bedeutungen.

10 Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIa) und (VIb):



in denen R' , R'''' , R''''' = H, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl, wie vorstehend definiert, bedeuten, und

worin

R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{20} -Alkylreste, die linear oder verzweigt sein können, bevorzugt C_1 - bis C_{10} -Alkylreste, besonders bevorzugt C_1 -bis C_8 -Alkylreste. Diese
25

Alkylreste können heteroatomsubstituiert sind. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Trifluormethyl- und Trimethylsilylreste,

und

5 MX_2 $PdCl_2$, $Pd(Cl)CH_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $NiBr_2$ oder $FeCl_2$, besonders bevorzugt $NiBr_2$ und $PdCl_2$ ist.

10 Diese Komplexe sind nach Aktivierung mit einem Aktivator (Cokatalysator) sehr aktiv in der Polymerisation ungesättigter Verbindungen. Sie sind leicht zugänglich und können in großer Variationsbreite hergestellt werden. Somit wird ein sehr variables System bereitgestellt, das das Maßschneidern von Komplexsystemen für den jeweils gewünschten Anwendungszweck erlaubt.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (V) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung der entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Übergangsmetallsalzen von Metallen der Gruppen 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine als Ligand geeignete Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder Methylenchlorid, mit einem entsprechenden Metallsalz, z.B. $NiCl_2(DME)$ ($DME = 1,2\text{-Dimethoxyethan}$), $NiBr_2(DME)_2$, $CoCl_2$, $PdCl_2(Benzonitril)_2$, $PdClMe(COD)$ ($COD = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) zusammengegeben. Das Molverhältnis von Ligand zu Metallsalz beträgt im
25 allgemeinen 1,5:1 bis 1:1,5, bevorzugt 1,2:1 bis 1:1,2, besonders bevorzugt ca. 1:1. Die Reaktionsmischung wird im allgemeinen bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 50°C, bevorzugt von Raumtemperatur bis 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur für im allgemeinen 0,5 Stunden bis 16 Stunden, bevorzugt 1 bis 6 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 3 Stunden gerührt. Die

Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise, z.B. durch Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, Waschen des Rückstandes mit einem Lösungsmittel, in dem der Rückstand (Produkt) weitgehend unlöslich ist, z.B. mit Diethylether, gegebenenfalls Digerieren in einem unpolaren Lösungsmittel, z.B. Hexan, Abfiltrieren, Waschen und Trocknen.

5

Figur 2 und Figur 3 zeigen exemplarisch die Synthese von ausgewählten erfindungsgemäßen Liganden der allgemeinen Formel (I) und die Synthese daraus hergestellter ausgewählter Metallkomplexe.

10

Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe der allgemeinen Formel (V) sind leicht zugänglich und als Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet. Sie zeichnen sich bei der Polymerisation bzw. Copolymerisation ungesättigter Verbindungen durch eine überraschend hohe Produktivität aus.

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) als Katalysatoren in einem Verfahren zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit des erfindungsgemäßen Katalysators und eines Aktivators.

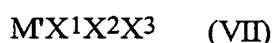
20

Es ist bekannt, daß die Strukturen von Polymeren und somit auch deren Eigenschaften und Verwendungszweck von dem in der Polymerisation eingesetzten Katalysator sowie den Reaktionsbedingungen während der Polymerisation abhängen. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren stellen somit eine Möglichkeit dar, neuartige Polymere mit spezifischen Eigenschaftsprofilen bereitzustellen.

25

Als Aktivatoren (Cokatalysatoren) sind insbesondere starke, neutrale Lewis-säuren, ionische Verbindungen mit lewissauen Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen geeignet.

- 5 Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) bevorzugt,



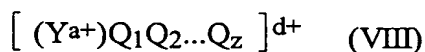
in der die Symbole die folgende Bedeutung haben

- 10 M' ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt B, Al oder Ga, besonders bevorzugt B,
- X^1, X^2, X^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im Arylrest oder Fluorid, Chlorid, Bromid oder
- 15 Iodid stehen, bevorzugt für Halogenaryle, besonders bevorzugt für Pentafluorphenyl.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII), in der X^1, X^2, X^3 gleich sind, bevorzugt Tris(pentafluorphenyl)boran.

- 20 Eine weitere bevorzugt als Aktivator (Cokatalysator) eingesetzte neutrale Lewissäure ist „ $R^{14}AlO$ “ (Alkylaluminoxan), worin R^{14} ein C_1 - bis C_{25} -Alkyl-, bevorzugt ein C_1 - bis C_4 -Alkylrest, besonders bevorzugt ein Methylrest (Methylaluminoxan) ist.

- 25 Geeignete ionische Verbindungen mit lewissauen Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII),



in der die Symbole die folgenden Bedeutungen haben

- Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,
- 5 Q₁ bis Q_z einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im Aryl- und 1 bis 28 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, C₁- bis C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogenid, C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₆- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder
- 10 Mercaptylgruppen,
- a ganze Zahlen von 1 bis 6,
- z ganze Zahlen von 0 bis 5,
- d Differenz von a-z, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.
- 15 Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in WO 91/09882
- 20 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

~~Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierenden Gegenionen sind ebenfalls in WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist N,N-Dimethylanilinium.~~

25

Die Menge an Aktivator beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Katalysator (VI). Für Alkylaluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan,

beträgt die Menge an Aktivator im allgemeinen 50 bis 1000 Äquivalente, bevorzugt 100 bis 500 Äquivalente, besonders bevorzugt 100 bis 300 Äquivalente, bezogen auf den Katalysator (VI).

- 5 Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren geeignet. Bevorzugt eingesetzte ungesättigte Verbindungen bzw. Kombinationen ungesättigter Verbindungen sind dabei ungesättigte Verbindungen ausgewählt aus Ethylen, C₃- bis C₂₀-Monoolefinen, Ethylen und C₃- bis C₂₀-Monoolefinen, Cycloolefinen, Cycloolefinen und Ethylen und Cycloolefinen und Propylen. Bevorzugte Cycloolefine sind Norbonen, Norbonadien und Cyclopenten.
- 10

- Die vorstehend genannten Monomere können mit Monomeren, die eine Carbonylgruppe aufweisen, wie Estern, Carbonsäuren, Kohlenmonoxid und Vinylketonen copolymerisiert werden. Dabei sind die folgenden Kombinationen von ungesättigten Verbindungen bevorzugt: Ethylen und C₃- bis C₂₀-Monoolefine, Ethylen und ein Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Ethylen und eine Acrylsäure, Ethylen und Kohlenmonoxid, Ethylen, Kohlenmonoxid und ein Acrylatester oder eine Acrylsäure, insbesondere Methylacrylat sowie Propylen und Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat.
- 15
- 20

Je nach Reaktionsbedingungen und eingesetzten Monomeren ist es möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Homopolymere, statistische Copolymere oder Blockcopolymere zu erhalten.

25

Die Polymerisation wird unter allgemein üblichen Bedingungen in Lösung, z.B. als Hochdruckpolymerisation im Hochdruckreaktor oder Hochdruckautoklav, in Suspension oder in der Gasphase (z.B. GPWS-Polymerisationsverfahren)

durchgeführt. Dabei ist eine Polymerisation in Lösung bevorzugt. Die entsprechenden Polymerisationsverfahren können als Batch-Verfahren, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei die Vorgehensweisen aus dem Stand der Technik bekannt sind.

5

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können in Form von Vollkatalysatoren oder Trägerkatalysatoren, in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen, eingesetzt werden.

10 Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sind diese bei der Lösungspolymerisation homogen in der Lösung gelöst. Die Katalysatoren der allgemeinen Formel (VI) können dabei „in situ“ hergestellt und direkt, ohne vorherige Isolierung, in der Polymerisation eingesetzt werden.

15 Als Trägermaterialien werden bevorzugt feinteilige Feststoffe eingesetzt, deren Teilchendurchmesser im Bereich von im allgemeinen 1 bis 200 µm liegen, bevorzugt von 30 bis 70 µm.

20 Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$, worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht, bevorzugt von 0 bis 0,5; es handelt sich also um Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, beispielsweise Silica Gel 332 von Grace oder ES 70x von Crosfield.

25 Diese Trägermaterialien können zur Entfernung von adsorbiertem Wasser einer thermischen oder chemischen Behandlung unterzogen werden oder calciniert werden, wobei bevorzugt eine Behandlung bei 80 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 100 bis 150°C, durchgeführt wird.

Andere anorganische Verbindungen wie Al_2O_3 oder MgCl_2 oder Mischungen, die diese Verbindungen enthalten, können ebenfalls als Trägermaterialien eingesetzt werden.

- 5 Die Katalysatoren können auch in Anwesenheit von Trägermaterial „in situ“ hergestellt werden.

- 10 Als Lösungsmittel sind insbesondere aprotische organische Lösungsmittel geeignet. Dabei können das Katalysatorsystem, die oder das Monomere und das Polymer in diesen Lösungsmitteln löslich oder unlöslich sein, die Lösungsmittel sollten jedoch nicht an der Polymerisation teilnehmen. Geeignete Lösungsmittel sind Alkane, Cycloalkane, ausgewählte halogenierte Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugte Lösungsmittel sind Hexan, Toluol und Benzol, besonders bevorzugt ist Toluol.

15

- 20 Die Polymerisationstemperaturen bei der Lösungspolymerisation liegen im allgemeinen in Bereichen von -20 bis 350°C , bevorzugt von 0 bis 350°C , besonders bevorzugt von $+20$ bis 100°C , ganz besonders bevorzugt von Raumtemperatur bis 80°C . Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen $0,1$ bis 3000 bar, bevorzugt $0,1$ bis 2000 bar, besonders bevorzugt 1 bis 200 bar, ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 bar. Die Polymerisation kann in jeder für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen geeigneten Apparatur durchgeführt werden.

- 25 Zur Kontrolle des Molekulargewichts der Polymere kann die Polymerisation in Anwesenheit von Wasserstoffgas durchgeführt werden, das als Kettentransferreagenz wirkt. Üblicherweise ist dabei das mittlere Molekulargewicht umso niedriger, je höher die Wasserstoffkonzentration ist.

Des weiteren können weitere in dem entsprechenden Polymerisationsverfahren übliche Hilfsmittel eingesetzt werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren eröffnet einen Zugang zu Polyolefinen mit neuartigen Strukturen und Eigenschaften. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Polymere, herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

- 10 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

(Die Numerierung der Beispielverbindungen ist unabhängig von der Numerierung der Verbindungen in der Beschreibung.)

15

Die Ligand- und Komplexsynthesen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen und Reagenzien waren entsprechend vorbereitet.

- 20 A **Synthese der 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrole**

Beispiel 1:

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Benzoyloxycarbonyl-geschützten 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrole 2a-d (Figur 1)

- 25 4-8 g der 1,4-Diketone 1a-d wurden zusammen mit einem Äquivalent Benzoyloxycarbonylhydrazin und einer katalytischen Menge p- Toluolsulfonsäure

in 80 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt. Nach 18 h wurde die Lösung abgekühlt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen. Die weiß kristallinen Rückstände wurden gepulvert und in einem geeigneten Lösungsmittelgemisch (THF / Hexan 1 : 4 oder CHCl_3 / Hexan 1 : 5) unter Rückfluß erhitzt, so daß eine gesättigte Lösung entstand, aus der dann beim Abkühlen die Verbindungen 2a-d auskristallisierten. Diese wurden filtriert und im Hochvakuum getrocknet.

Präparative und analytische Daten der Benzoyloxycarbonyl-geschützten 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrole:

10

Verbindung 2a:

Ausbeute 85 %, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, Smp: 104-108°C, ^1H NMR (CDCl_3): δ 1,97 (s 6H Methyl), 5,11 (s 2H $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5,67 (s 2H Pyrrol), 7,26 (s 5H Phenyl); MS: $\text{M}^+ = 224,5$ m/z.

15

Verbindung 2b:

Ausbeute 88,6%, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, Smp: 118-121°C, ^1H NMR (CDCl_3): δ 1,18 (d 12H Methyl), 2,75 (m 2H $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5,20 (pd 2H $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5,84 (2H Pyrrol), 7,3 (m 5H Phenyl); MS: $\text{M}^+ = 166,5$ m/z.

20

Verbindung 2c:

Ausbeute 78,1% $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$, Smp: 155-158°C, ^1H NMR (CDCl_3): δ 1,25/1,33 (18H t-Butyl), 5,24/5,15 (pd 2H $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5,82/5,79 (pd 2H Pyrrol), 7,28 (s 1H NH), 7,4 (m 5H Phenyl); MS: $\text{M}^+ = 328$ m/z.

25

Verbindung 2d:

Ausbeute 84,2%, $C_{24}H_{20}N_2O_2$, Smp.: 194-197°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 5,04/5,1 (pseudo d 2H $\underline{CH_2}C_6H_6$), 6,46 (s 2H Pyrrol), 7,01 (s 1 H NH), 7,1-7,5 (m 15 H Phenyl); MS: $M^+ = 368,5$ m/z.

5

Beispiel 2:

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur selektiven Abnahme der Benzoyloxycarbonyl-Schutzgruppe, Synthese der Aminopyrrole 3a-d (Figur 1):

5-15 g des geschützten Pyrrols 2a-d wurden mit 5 Äquiv. KOH in absolutem Dihydroxyethan (15-50 ml) auf 180°C erhitzt. Nach einer Stunde ließ man die Lösung abkühlen, gab wenig Wasser (4-10 ml) zu und kristallisierte die Pyrrole, 3a-d bei -5°C aus. Die weiß kristallinen Verbindungen wurden abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

15 Präparative und analytische Daten der 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrole:

Verbindung 3a:

Ausbeute 80,0%, $C_6H_{11}N_2$, Smp.: 40-45°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 2,10 (s 6H Methyl), 5,59 (s 2H Pyrrol); MS: $M^+ = 234,5$ m/z.

20

Verbindung 3b:

Ausbeute 95,4%, $C_{10}H_{18}N_2$, Smp.: 56-57°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1,25 (d 12 H Methyl), 3,05 (m 2H $\underline{CH}(CH_3)_2$), 5,73 (2H Pyrrol); MS: $M^+ = 166,5$ m/z.

25

Verbindung 3c:

Ausbeute 89,6%, $C_{12}H_{22}N_2$, Smp.: 66-68°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1,38 (s 18 H t-Butyl), 4,40 (s 2H NH_2), 5,73 (s 2H Pyrrol); MS: $M^+ = 194,5$ m/z.

5 Verbindung 3d:

Ausbeute 89,5%, $C_{16}H_{14}N_2$, Smp.: 217-219°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 4,69 (s 2H NH_2), 6,18 (s 2H Pyrrol), 7,1-7,6 (m 15 H Phenyl); MS: $M^+ = 194,5$ m/z.

10 B Synthese der asymmetrisch und symmetrisch substituierten Diimin-Liganden 4, 5, 6, 10

Beispiel 3:

Synthese der symmetrisch substituierten Diiminliganden 4,5 (Figur 2)

1-2 g eines Aminopyrrols **3a** oder **3b** und 0,5 Äquiv. eines Diketons
15 (Acenaphtenchinon oder 2,3-Butandion) wurden für 12 Stunden in einer Mischung aus Methanol/Ameisensäure 2:1 (gesamt 5 ml) gerührt. Die Lösungen färbten sich nach kurzer Zeit hellgelb bzw. rot. Die Reaktionslösungen wurden langsam mit wenig Wasser verdünnt, für 1 Stunde weitergerührt und dann abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen und dann im Hochvakuum
20 getrocknet.

Präparative und analytische Daten der symmetrisch substituierten Diiminliganden **4a, b** und **5a, b**:

25 Verbindung 4a:

Ausbeute 82%, $C_{16}H_{22}N_4$, Smp.: 108-112°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 2,10 (s 6H Methylpyrrol), 2,23 (s 6H Methyl-Diketon), 5,94 (s 2H Pyrrol); MS: $M^+ = 270$ m/z.

5 Verbindung **4b**:

Ausbeute 74,5%, $C_{24}H_{38}N_4$, Smp.: 101-104°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1,18 (d 6H $CH(CH_3)$), 2,16 (s 6H Methyl-Diketon), 2,59 (m 4H $CH(CH_3)$), 5,94 (s 2H Pyrrol); MS: $M^+ = 382,5$ m/z.

10 Verbindung **5a**:

Ausbeute 72,6%, $C_{24}H_{22}N_4$, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1,98 (s 12H Methylpyrrol), 5,93 (s 2H Pyrrol), 6,67 (d 2H) 7,41 (t 2H), 7,92 (d 2H) Acenaphtenchinon; MS: $M^+ = 366,5$ m/z.

15 Die Synthese der Verbindung **5b** wurde fast analog den oben beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Nur wurde für die Reaktion ein Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Ameisensäure 1:3 verwendet und für 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

20 Verbindung **5b**:

~~Ausbeute 74,8%, $C_{32}H_{38}N_4$, Smp.: 254-256°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 4,13 (dxd~~
24H $CH(CH_3)$), 2,75 (m 4H $CH(CH_3)$), 6,06 (s 2H Pyrrol), 6,67 (d 2H) 7,54 (t 2H) 7,98 (d 2H) Acenaphtenchinon; MS: $M^+ = 382,5$ m/z.

25 *Beispiel 4:*

Synthese der asymmetrisch-substituierten Diiminliganden **6a, b** (Figur 2)

Die Synthese der asymmetrisch substituierten Liganden erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurde unter sauren Bedingungen eine Aminkomponente, kondensiert und dann unter wasserfreien Bedingungen mit Trimethylaluminium als Hilfsreagenz
5 die zweite Komponente.

100-300 mg der Aminopyrrole **3b** und **d** wurden mit einem Äquiv. Acenaphtenchinon in Methanol / Ameisensäure 1:3 für 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde dann im Hochvakuum abgezogen, so daß das Monoimin völlig säurefrei vorlag. Alle weiteren Reaktionsschritte wurden unter
10 Argon mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

Es wurde eine Lösung mit aktiviertem 2,6-Diisopropylanilin vorbereitet, indem 15,0 ml 2,6-Diisopropylanilin in abs. Toluol und 40,0 ml 2.0 M Trimethylaluminium in Toluol bei Raumtemperatur vorsichtig gerührt wurden. Die Lösung wurde solange auf 60°C erhitzt bis die Gasentwicklung nachließ. Nach
15 dem Abkühlen wurde mit Toluol ein Gesamtvolumen von 100 ml eingestellt; die resultierende Standardlösung war 0,80 M und wurde im Kühlschrank aufbewahrt. Zwei Äquiv. dieser Lösung wurden nun zu den oben hergestellten Monoimininen gegeben. Die roten Lösungen wurden für 5 Stunden bei 50°C gerührt. Nach Erkalten wurde mit 30%-iger Natronlauge vorsichtig hydrolysiert. Man
20 extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Methylenchlorid, trocknete die organische Phase mit Natriumsulfat und entfernte das Lösungsmittel bei vermindertem Druck. Die Rohprodukte wurden zur Reinigung in einer Mischung aus Chloroform / Hexan umkristallisiert.

25 Präparative und analytische Daten der asymmetrisch substituierten Diiminliganden **6a, b**:

Verbindung 6a:

Ausbeute 60,1%, $C_{34}H_{39}N_3$, Smp.: 274-276°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 0,94 0,96 1,02 1,05 1,19 1,21 1,22 1,23 (2xdxd 24H $CH(CH_3)$ Phenyl und Pyrrol), 2,76 2,97 (m 4H $CH(CH_3)$ Phenyl und Pyrrol), 6,04 (s 2H Pyrrol), 6,57 6,59 6,60 6,63 (2xd 2H) 7,34 7,50 (2xt 2H) 7,86 7,89 7,94 7,96 (2xd 2H) Acenaphtenchinon; MS: M^+ = 489,5 m/z.

Verbindung 6b:

Ausbeute 65,1%, $C_{40}H_{35}N_3$, Smp.: 260-270°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 0,85 0,88 1,29 1,31 (dxd 24H $CH(CH_3)$ Pyrrol), 2,95 (m 4H $CH(CH_3)$ Pyrrol), 6,69 (s 2H Pyrrol), 6,48 6,50 6,69 6,72 (2xd 2H), 7,44 7,30 (2xt 2H) 7,71 7,74 7,80 7,83 (2xd 2H) Acenaphtenchinon, 7,0-7,3 (m 10H Diphenylpyrrol); MS: M^+ = 557,5 m/z.

Beispiel 5: Synthese der symmetrisch substituierten Diiminliganden 10 (Figur 3)

15

Zur Synthese der Verbindung 10 b, c (Figur 3) wurden die Aminokomponenten (2-5 g N-Aminopiperidin und N-Aminocarbazol) in 20 ml absolutem Toluol gelöst und unter Argonatmosphäre ein Äquiv. Trimethylaluminium (2,0 M Lösung in Toluol) zugegeben. Diese Lösungen wurden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt (10b) bzw. solange auf 60°C (10c) erhitzt, bis die Gasentwicklung nachließ. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 0,25 Äquiv. Acenaphtenchinon zugegeben, wobei sich die Lösungen sofort rot färbten. Nach 4 Stunden bei 50°C wurden vorsichtig 100 ml Ether und 200 ml 20%ige wäßrige KOH-Lösung zugegeben, gut geschüttelt und die organischen Phasen abgetrennt. Diese wurden dann mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen. Die roten Rückstände wurden aus Toluol / Hexan kristallisiert.

Verbindung **10b**:

Ausbeute: 58,7%, $C_{22}H_{26}N_4$, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1,4-1,7 (m 12H), 3,4 (t 6H Piperidin - NCH_2 -), 7,62 (m 2H) 8,22 (d 2H) 8,26 (d 2H) Acenaphtenchinon; MS: $M^+ = 346$ m/z.

5

Verbindung **10c**:

Ausbeute: 47,6 %, $C_{36}H_{22}N_4$, 1H NMR ($CDCl_3$): 6,8-7,5 (m 14H), 7,7-8,2 (m 4H), 8,2-8,4 (m 4H); MS: $M^+ = 510,5$ m/z.

10 C **Synthese der Nickelkomplexe**

Beispiel 6:

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Nickelbromidkomplexe (Figur 2, 3)

15 50-200 mg der Verbindungen **4a**, **5a**, **5b**, **6a**, **6b** und **10b** wurden unter Argon mit einem Äquiv. $NiBr_2 \cdot DME$ bzw. $NiCl_2 \cdot DME$ in absolutem Methylenchlorid (20-80 ml) für mindestens 15 Stunden gerührt. Die Lösungen färbten sich schon nach wenigen Minuten braun bis schwarz und der sich bildende Komplex fiel meist als brauner Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum
20 abgezogen, der braune Rückstand fein gepulvert und mehrmals mit absolutem Hexan (30 ml) digeriert. Durch Abdekantieren konnte die Hexanphase leicht entfernt werden; die Produkte **7a**, **8a**, **9b**, **9a** und **11b** wurden im Hochvakuum getrocknet.

Nickelkomplex **8b** konnte nicht auf die oben beschriebene Weise isoliert werden,
25 sondern mußte mit der Reaktionslösung in den Polymerisationsversuchen eingesetzt werden.

Präparative und analytische Daten der Nickelkomplexe:

Verbindung 7a:

Ausbeute 58,3%, $C_{16}H_{22}N_4Br_2Ni$, braunes Pulver.

5 Verbindung 8a:

Ausbeute 60,1%, $C_{24}H_{22}N_4Br_2Ni$, braunes Pulver.

Verbindung 9a:

Ausbeute 84,2%, $C_{34}H_{39}N_3Br_2Ni$, braunes Pulver.

Verbindung 9b:

10 Ausbeute 44,6%, $C_{40}H_{35}N_3Br_2Ni$, braunes Pulver.

Verbindung 11b: Ausbeute 66,6%, $C_{22}H_{26}N_4Cl_2Ni$, schwarzes Pulver, NMR (DMSO d_6) paramagnetisch δ 2,5 (s breit 4H), 2,75 (s breit 8H) 3,95 (s breit 8H), 8,6-9,2 (m 6H) Acenaphtenchinon; MS: $M^+ = 476,5$ m/z.

15 Chemische Figuren siehe Anlage 1

D Polymerisationsversuche

Beispiel 7:

20 Homopolymerisation des Ethens mit isolierten Katalysatoren

250 ml trockenes Toluol werden in einem 500 ml Vierhalsglaskolben vorgelegt. Nach der Zugabe von 28,9 mmol MAO (Methylaluminoxan) und 289 μ mol Katalysator 9a wird Ethen mit einem Durchsatz 40 l/h drucklos durch die Lösung durchgeblasen. Eine Polymerisationstemperatur von 50-55°C wird eingestellt.

Nach 4,5 h wird die Polymerisation durch die Zugabe von HCl / MeOH abgebrochen.

Die Polymerisationsmischung wird im Scheidetrichter getrennt. Die toluolische Phase wird mit H₂O gewaschen und getrocknet. Nach Filtration über eine mit
5 Aluminiumoxid (neutral) gefüllte Säule wird das Polymer mittels der Verdampfung des Toluols (75°C, 0,1 mbar, 3 h) abgetrennt.

Die Polymerisationsversuche mit den Katalysatoren **7a**, **8a** und **9b** wurden analog durchgeführt. Konkrete Angaben sind Tabelle 1 zu entnehmen.

10 Die Polymerisationsergebnisse und Strukturanalysen der Polymeren sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 8:

Homopolymerisation des Ethens mit einem "in situ" hergestellten Katalysator

250 ml Toluol werden in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt. Nach der
15 Zusammenführung von 14,3 mmol MAO (Methylaluminoxan) und 143 µml einer über Nacht bei 22°C gerührten Mischung aus Ligand **5b** und NiBr₂-DME-Komplex in Methylenchlorid wird Ethen mit einem Durchsatz von 40 l/h drucklos durch die Lösung durchgeblasen. Die Polymerisationstemperatur wird auf 50 – 55°C eingestellt. Nach 4,5 Stunden wird die Polymerisation durch Zugabe von
20 HCl / MeOH abgebrochen.

Die Polymerisationsmischung wird im Scheidetrichter getrennt. Die toluolische Phase wird mit H₂O gewaschen und getrocknet. Nach Filtration über eine mit
Aluminiumoxid (neutral) gefüllte Säule wird das Polymer mittels Verdampfung des Toluols (75°C, 0,1 mbar, 3 h) abgetrennt.

25

Die Polymerisationsergebnisse und Strukturanalyse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 9:

Homopolymerisation des Ethens mit $[((\text{Ar})\text{N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N}(\text{Ar}))\text{NiBr}_2]$ (Ar: 2,6-Diisopropylphenyl, An: Acenaphthen) als Katalysator (Vergleichsbeispiel 1)
 5 (M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6415-6415)

250 ml trocknes Toluol werden in einem 500 ml Vierhalsglaskolben vorgelegt. Nach der Zugabe von 16 mmol MAO und 160 μmol $[((\text{Ar})\text{N}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{N}(\text{Ar}))\text{NiBr}_2]$ wird Ethen mit einem Durchsatz 40 l/h drucklos durch die Lösung durchgeblasen. Die Polymerisationstemperatur wird auf 50-55°C
 10 eingestellt. Nach 4,5 h wird die Polymerisation durch die Zugabe von HCl/MeOH abgebrochen. Die Mischung wird im Scheidetrichter getrennt. Die toluolische Phase wird mit H₂O gewaschen und getrocknet. Nach Filtration über eine mit Aluminiumoxid (neutral) gefüllte Säule wird das Polymer mittels der Verdampfung des Toluols (75°C, 0,1 mbar, 3 h) abgetrennt.

15

Die Polymerisationsergebnisse und Strukturanalyse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die folgenden Figuren zeigen:

- 20 Figur 1: Synthese von 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrolen
- Figur 2: Synthese der Liganden 4a, b; 5a, b; 6a, b und der Nickelkomplexe
 7a; 8a, b; 9a, b
-
- Figur 3: Synthese der Liganden 10b, c und des Nickelkomplexes 11b

Tabelle 1: Polymerisationen mit Nickel-Katalysatoren

Katalysator	Vergleichs beispiel ¹	9a	8b ²	8a	7a	9b
Katalysatorkonzentration [μmol]	160	289	143	43	51	25,8
Methylaluminoxan (MAO)	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100
Ethen-Zugabe [l/h]	40	40	40	40	40	40
Lösungsmittel	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol
Lösungsmittelmenge [ml]	250	250	250	250	250	250
Polymerausstrag [g]	14,00	24,95	13,05	5,25	8,50	0,80
Katalysatoraktivität [g PE / (mmol Kat.)]	87,5	86,3	91,3	122,1	166,7	31,0

¹ Brookhart-Katalysator² Katalysator wurde ohne Aufarbeitung „in situ“ eingesetzt

Tabelle 2: Polymeranalyse

Katalysator	Vergleichsbeispiel 1 ¹	9a	8b ²	8a	7a	9b
Eta-Wert	2,24	1,5	2,51	0,28	0,21	3,66
GPC-Analyse						
M _w [g/mol]	252 698	129 004	208 210	9 595	10 452	409 672
M _n [g/mol]	90 388	19 399	80 995	3 250	3 702	26 021
Q	2,8	6,7	2,6	3,0	2,8	15,7
NMR-Analyse						
Methyl-Gruppen [CH ₃ /1000 C]	76,3	70,1	28,3	5,2	10,8	18,8
Ethyl-Gruppen [CH ₃ /1000 C]	16,9	12,1	2,8	0,7	1,5	1,6
Propyl-Gruppen [CH ₃ /1000 C]	7,2	-	1,7	-	0,8	-
Butyl-Gruppen [CH ₃ /1000 C]	7,1	6,0	2,0	-	-	-
Pentyl-Gruppen [CH ₃ /1000 C]	4,3	4,6	2,2	1,5	1,5	1,5
C ₆ und länger [CH ₃ /1000 C]	13,3	13,7	4,0	8,9	7,5	3,0
CH ₃ -gesamt [CH ₃ /1000 C]	125,1	106,5	41,0	16,3	22,1	24,9
DSC-Analyse						
T _g ³ [°C]	-62	-62	-29	-		

¹ Brookhart-Katalysator² Katalysator wurde ohne Aufarbeitung „in situ“ eingesetzt³ Glastemperatur einer von 160°C aus schnell abgekühlten Probe; Einwaage ca. 13 mg; Heizrate 20°C/min.

BASF Aktiengesellschaft

20. September 1999

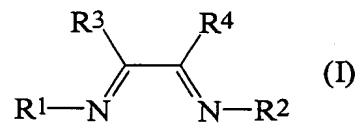
NAE19990367 IB/KO/fy

5

PATENTANSPRÜCHE

1. 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I)

10



in der die Symbole die folgende Bedeutung haben

R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,

R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

15

R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

20

und

R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,

25

oder

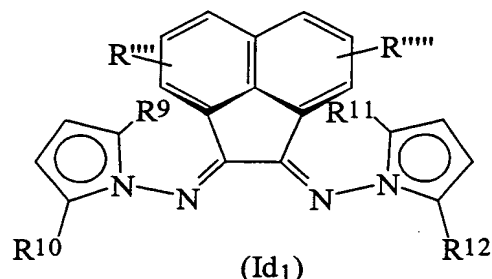
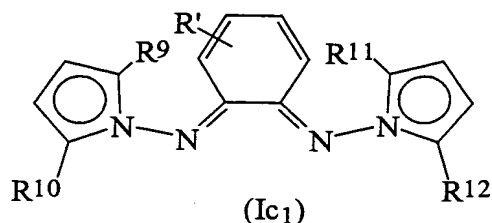
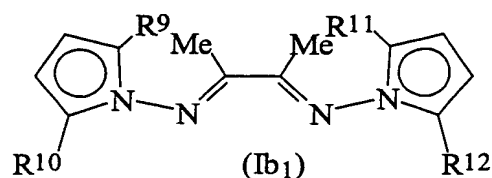
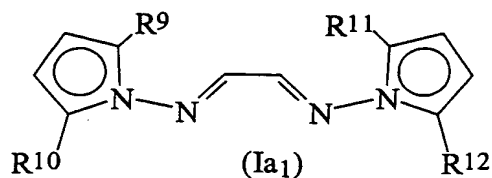
R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein

5 carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-
gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt
und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren
carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-
gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt
und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert
sein kann.

10 2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste
der allgemeinen Formel NR^5R^6 Pyrrol- oder von Pyrrol abgeleitete Reste,
worin eine oder mehrere -CH-Gruppen im Pyrrolring durch Stickstoff
ausgetauscht sein können, sind, die unsubstituiert, substituiert oder mit
weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen
15 Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder
unsubstituiert sein können, anelliert sein können.

20 3. Verbindungen nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrrol-
oder von Pyrrol abgeleiteten Reste in der 2- und 5-Position mit C_1 - bis C_6 -
Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen substituiert sein
können, und/oder Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit C_1 -
bis C_6 -Alkylgruppen, die heteroatoms substituiert sein können, substituiert
sind.

25 4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einer der
allgemeinen Formeln (Ia_1) , (Ib_1) , (Ic_1) oder (Id_1) :



10 worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander C1- bis C6-Alkylreste bedeuten, und
 R' , R'''', R''''' H, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten, angehören.

15 5. Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin $R^1 = R^2$ ist, durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

20 R^5 und R^6 gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

25

R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

und

R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,

oder

R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann;

25

M Übergangsmetall der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente,

und

X ein Halogenid oder ein C₁- bis C₆-Alkylrest;

n Wertigkeit des Metalls M.

- 8. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß M = Pd oder Ni ist und n = 2 oder 3.
- 5 9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7, durch Umsetzung von entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Übergangsmetallsalzen von Metallen der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente.
- 10 10. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7 als Katalysatoren in einem Verfahren zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines Aktivators und einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7 als Katalysator.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Polymerisation homogen in Lösung oder heterogen auf einen Träger immobilisiert vorliegt.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß Methylaluminoxan oder N, N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Aktivator eingesetzt wird.
- 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine ungesättigte Verbindung oder eine Kombination ungesättigter

Verbindungen ausgewählt aus Ethylen, C₃- bis C₂₀-Monoolefinen, Cycloolefinen und Propylen eingesetzt wird.

15. Polyolefin, herstellbar in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14.

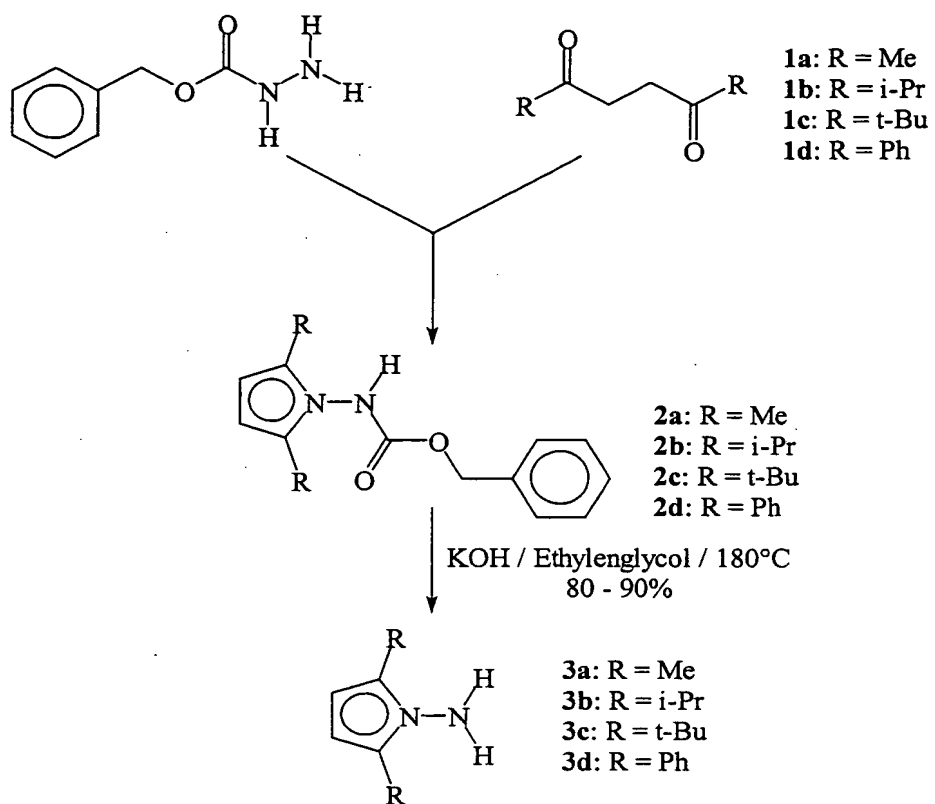
BASF Aktiengesellschaft

20. September 1999
NAE19990367 IB/KO/fy

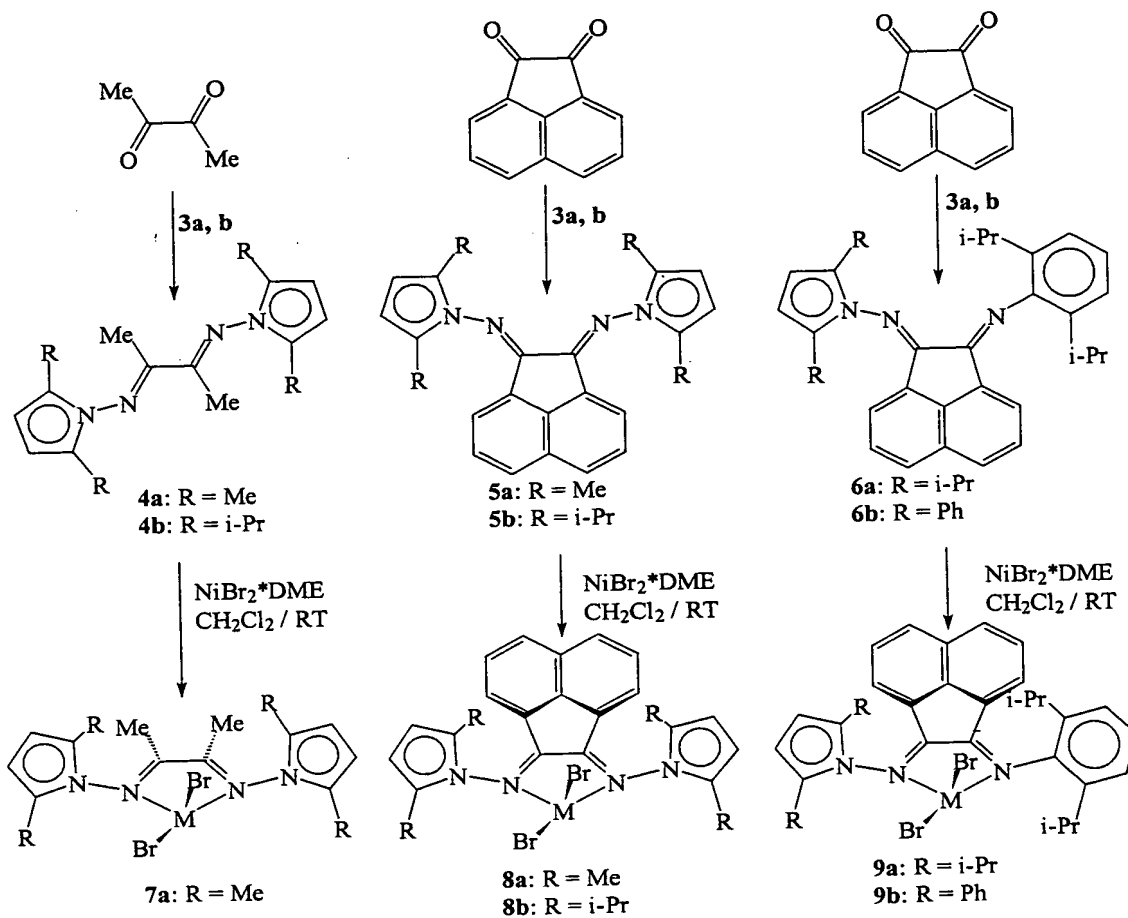
5

ZUSAMMENFASSUNG

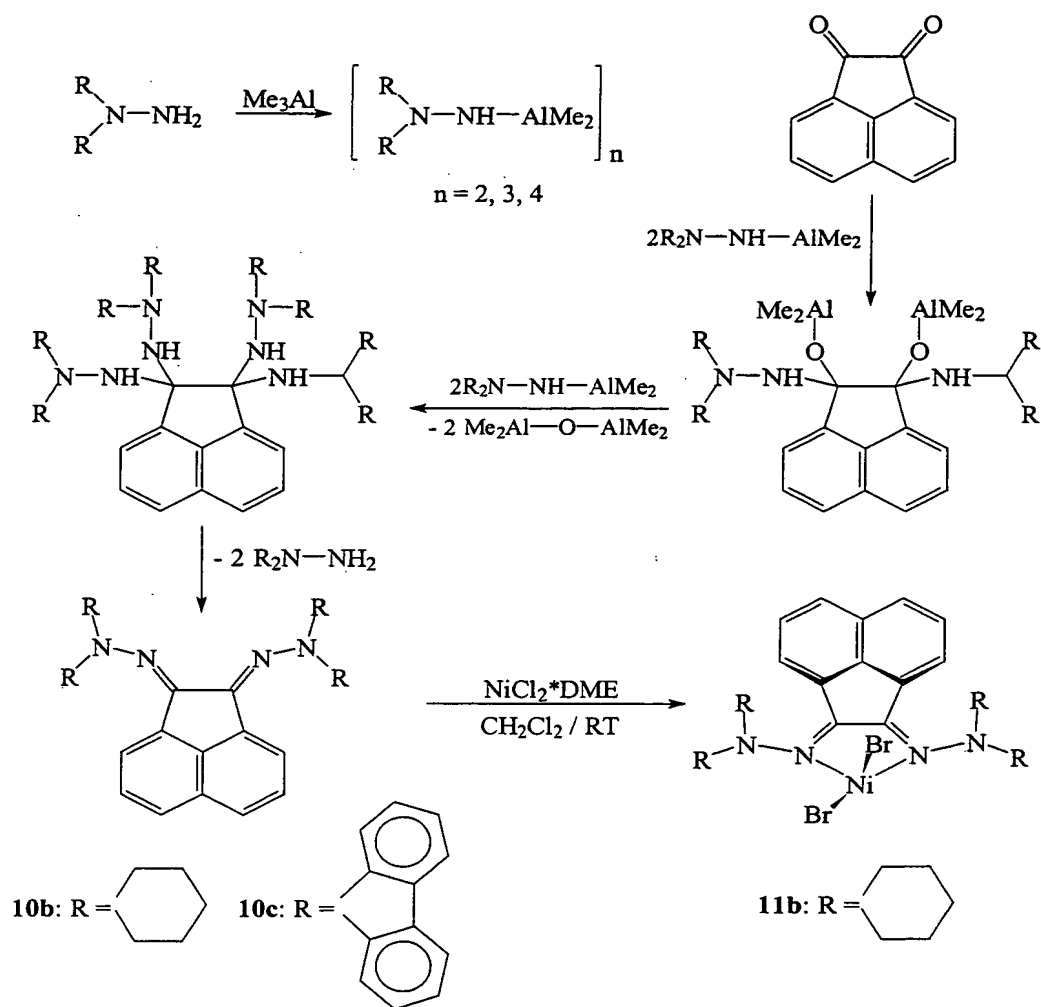
Die Erfindung betrifft 1,2-Diimine mit mindestens einem über ein Stickstoffatom an mindestens eines der beiden Imin-Stickstoffatome gebundenen Stickstoff-
 10 heterocyclischen Liganden, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Des weiteren betrifft die Erfindung Metallkomplexe dieser 1,2-Diimine mit Übergangsmetallen der Gruppen 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Metallkomplexe als Katalysatoren in einem Verfahren zur Polymerisation ungesättigter
 15 Verbindungen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines Aktivators und des Metallkomplexes als Katalysator.



Figur 1



Figur 2



Figur 3

